

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-349237

(43)Date of publication of application : 09.12.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/04
C23C 14/10
C23C 14/24
C23C 14/34
H01M 4/02
H01M 4/48
H01M 10/40

(21)Application number : 2003-295363

(71)Applicant : SUMITOMO TITANIUM CORP

(22)Date of filing : 19.08.2003

(72)Inventor : NATSUME YOSHITAKE

(30)Priority

Priority number : 2003123938

Priority date : 28.04.2003

Priority country : JP

(54) CATHODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, LITHIUM SECONDARY BATTERY USING CATHODE, DEPOSITION MATERIAL USED FOR CATHODE FORMATION, AND MANUFACTURING METHOD OF CATHODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To greatly improve the low level of an initial efficiency as its shortcoming without impairing the large level of an initial charge capacity which is a characteristic of a lithium secondary battery using SiO as a negative electrode.

SOLUTION: A film of a silicon oxide formed by vacuum vapor deposition or sputtering is formed on a surface of a current collector as a negative electrode active material layer. Preferably, the film is formed by an ion plating method. The silicon oxide is SiO_x ($0.5 \leq x < 1.0$), and the thickness of the film is 0.1-50 μm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-349237

(P2004-349237A)

(43) 公開日 平成16年12月9日 (2004.12.9)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H01M 4/04

H01M 4/04

A

4K029

C23C 14/10

C23C 14/10

5H029

C23C 14/24

C23C 14/24

E

5H050

C23C 14/34

C23C 14/34

A

H01M 4/02

H01M 4/02

D

審査請求 有 請求項の数 12 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-295363 (P2003-295363)

(22) 出願日 平成15年8月19日 (2003.8.19)

(31) 優先権主張番号 特願2003-123938 (P2003-123938)

(32) 優先日 平成15年4月28日 (2003.4.28)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 397064944

住友チタニウム株式会社

兵庫県尼崎市東浜町1番地

(74) 代理人 100123467

弁理士 柳館 隆彦

(72) 発明者 夏目 義文

兵庫県尼崎市東浜町1番地 住友チタニウム株式会社内

Fターム(参考) 4K029 AA02 AA25 BA46 CA03 CA05
 DB05 DB21 DC05 DC09 EA01
 5H029 AJ02 AJ14 AK03 AL02 AM03
 AM05 AM07 BJ03 CJ24 HJ01
 HJ02 HJ04 HJ05 HJ14 HJ15
 5H050 AA02 BA17 CA08 CB02 GA24
 HA01 HA02 HA04 HA05 HA14
 HA15

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極、その負極を用いたリチウム二次電池、その負極形成に用いる成膜用材料及びその負極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 SiO₂を負極に用いたリチウム二次電池に特徴的な初期充電容量の大きさを阻害することなく、その欠点である初期効率の低さを大幅に改善する。

【解決手段】 負極活物質層として、真空蒸着若しくはスパッタリングにより形成された珪素酸化物の薄膜を集電体の表面に形成する。好ましくはイオンプレーティング法により薄膜を形成する。珪素酸化物はSiO_x (0.5 ≤ x < 1.0) であり、膜厚は0.1 ~ 50 μmである。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

真空蒸着若しくはスパッタリングにより形成された珪素酸化物の薄膜を集電体の表面に有するリチウム二次電池用負極。

【請求項 2】

前記珪素酸化物の薄膜の厚さが $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ である請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 3】

前記真空蒸着はイオンプレーティング法である請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 4】

前記珪素酸化物は SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.2$) である請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 5】

前記珪素酸化物は SiO_x ($0.5 \leq x < 1.0$) である請求項 4 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれかに記載された負極を有するリチウム二次電池。

【請求項 7】

請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極における珪素酸化物の薄膜の形成に使用される成膜用材料であり、一酸化珪素の析出体又はその析出体から製造された焼結体からなる成膜用材料。

【請求項 8】

焼結体からなり、加熱温度が 1300°C 、圧力が 10Pa 以下の真空雰囲気下で焼結体試料の熱重量測定を行ったときの蒸発残渣が測定前における試料の質量の 4% 以下である請求項 7 に記載の成膜用材料。

【請求項 9】

粉末焼結体からなり、且つその粉末の平均粒径が $250 \mu\text{m}$ 以上である請求項 7 に記載の成膜用材料。

【請求項 10】

集電体の表面に真空蒸着若しくはスパッタリングにより珪素酸化物の薄膜を形成するリチウム二次電池用負極の製造方法。

【請求項 11】

前記真空蒸着の一種であるイオンプレーティング法を用いる請求項 10 に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

【請求項 12】

前記真空蒸着における成膜用材料として請求項 7～9 のいずれかに記載の成膜用材料を用いる請求項 10 に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池に使用される負極、その負極を用いたリチウム二次電池、その負極形成に用いる成膜用材料及びその負極の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオンの吸蔵放出により充電・放電を行うリチウム二次電池は、高容量、高電圧、高エネルギー密度といった特徴を兼ね備えていることから、OA 機器、なかでも携帯電話、パソコン等の携帯情報機器の電源として非常に多く使用されている。このリチウム二次電池では、充電時に正極から負極へリチウムイオンが移行し、負極に吸蔵されたリチウムイオンが放電時に正極へ移行する。

【0003】

リチウム二次電池の負極を構成する負極活物質としては、炭素粉末が多用されている。これは後で詳しく述べるが、炭素負極の容量、初期効率及びサイクル寿命といった各種特性の総合的な評価が高いためである。そして、この炭素粉末は、結着剤溶液と混合されてスラリー化され、そのスラリーを集電板の表面に塗布し乾燥後、加圧する粉末混練塗布乾燥法により負極シートとされる。ちなみに、正極を構成する正極活物質としては、リチウムを含有する遷移金属の酸化物、主に LiCoO_2 などが使用されている。

【0004】

現在多用されている炭素負極の問題点の一つは、他の負極に比べて理論容量が小さい点である。理論容量が小さいにもかかわらず、炭素負極が多用されているのは、初期効率、

10

【0005】

携帯情報機器用電源として多用されるリチウム二次電池に関しては、更なる容量増大が求められており、この観点から炭素粉末より容量が大きい負極活物質の開発が進められている。そのような負極活物質の一つが SiO であり、 SiO の理論容量は炭素の数倍に達する。それにもかかわらず SiO 負極は実用化されていない。その最大の理由は SiO 負極の初期効率が極端に低いからである。

【0006】

初期効率とは、初期充電容量に対する初期放電容量の比率であり、重要な電池設計因子の一つである。これが低いということは、初期充電で負極に注入されたリチウムイオンが初期放電時に十分に放出されないということであり、この初期効率が低いと如何に理論容量が大きくとも実用化は困難である。このため、 SiO 負極の初期効率を高める工夫が様々な講じられており、その一つが特許文献1に記載された、予めリチウムを SiO へ含有させる方法である。ちなみに、望ましい初期効率は75%以上である。

20

【0007】

【特許文献1】特許第2997741号公報

【0008】

SiO 負極は、炭素負極と同様、 SiO の微粉末を結着剤溶液と混合してスラリー化し、そのスラリーを集電板の表面に塗布し乾燥後、加圧する粉末混練塗布乾燥法により作製される。予めリチウムを SiO へ含有させた負極の場合も、同様の粉末混練塗布乾燥法を用いて集電板の表面に粉末を積層することにより作製される。

30

【0009】

このようにして作製されるリチウム含有の SiO 負極は、リチウム二次電池の初期効率を高めるのに有効である。しかし、 SiO へ予めリチウムを含有させる方法は、その含有によって初期充電容量を低下させることになり、 SiO の優れた特性である理論容量の高さを実質的に阻害することになる。このようなことから、 SiO 負極の初期充電容量を低減させずに初期効率を高める対策が待たれている。

【0010】

これに加えて、リチウム二次電池は更なる小型化が要求されているが、粉末混練塗布乾燥法によって作製される SiO 負極では、 SiO 層が低密度の多孔質体となるため、リチウムの有無に関係なく小型化が難しいという問題もある。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、 SiO を負極に用いたリチウム二次電池に特徴的な初期充電容量の大きさを阻害することなく、その欠点である初期効率の低さを大幅に改善すること、及びその負極の小型化を図ることにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記目的を達成するために、本発明者はこれまでとは発想を変えて、集電体の表面に真

50

空蒸着によりSiO₂の緻密層を形成することを企画した。その結果、粉末混練塗布乾燥法で形成された従来のSiO₂層と比べて単位体積当たりの容量が増加するだけでなく、そのSiO₂層で問題になっていた初期効率の低さが、初期充電容量の低下を伴うことなく飛躍的に改善されることが判明した。また、真空蒸着のなかではイオンプレーティング法によって形成された薄膜が特に高性能であること、スパッタリング膜でも真空蒸着膜に類似した効果が得られること、及び真空蒸着に使用する成膜用材料としてはSiO₂の析出体又はその析出体から製造した焼結体、とりわけ後述する特殊焼結体が好適であることが判明した。

【0013】

SiO₂の粉末混練塗布乾燥層で初期充電容量が低下し、真空蒸着層及びスパッタリング層でこれが低下しない理由は次のように考えられる。 10

【0014】

SiO₂粉末は例えば次のようにして製造される。まずSi粉末とSiO₂粉末の混合物を真空中で加熱することにより、SiO₂ガスを発生させ、これを低温の析出部で析出させてSiO₂析出体を得る。この製法で得られるSiO₂析出体のSiに対するOのモル比はほぼ1となる。このSiO₂析出体を粉砕してSiO₂粉末を得るのであるが、粉末にすると表面積が増大するために、粉砕時及び粉末の使用時などに大気中の酸素により酸化され、SiO₂成形体のSiに対するOのモル比は1を超えてしまう。加えて、SiO₂粉末を粉末混練塗布乾燥法で積層する際にもSiO₂粉末の表面積の大きさ故に酸化が進んでしまう。こうしてSiO₂の粉末混練塗布乾燥層ではSiに対するOのモル比が高くなる。そして、粉末混練塗布乾燥層のSiO₂粉末のSiに対するOのモル比が高いと、初期充電時に吸蔵されたリチウムイオンが放電時に放出されにくくなり、初期効率が低下することになる。 20

【0015】

これに対して、真空蒸着法やスパッタリング法では、成膜を真空中で行うために酸素モル比の増加が抑制され、結果、初期効率の低下が抑えられる。加えて、真空蒸着法やスパッタリング法で形成される薄膜は緻密である。一方、粉末混練塗布乾燥層は粉末が押し固められただけの粉末集合体に過ぎず、SiO₂の充填率が低い。初期充電容量は負極活物質層の単位体積あたりの充電量であるため、緻密な薄膜の方が初期充電容量が高くなり、2サイクル目以降も充電容量が高くなる。 30

【0016】

また、イオンプレーティング法によって形成された薄膜が特に高性能になる理由については、Siに対するOのモル比が1:1のSiO₂を使用する場合でも、そのSiO₂中の酸素が低下する傾向が見られることが影響していると考えられる。即ち、SiO₂中の酸素はリチウムイオンとの結合性が強いために出来るだけ少ない方が望ましいところ、イオンプレーティング法を用いることにより、SiO₂膜のSiに対するOのモル比が最大で0.5程度まで低下するのである。ちなみにイオンプレーティング法で酸素モル比が低下する理由は現状では不明である。

【0017】

また逆に、真空蒸着又はスパッタリングでの雰囲気中の酸素量を増やすことにより、SiO₂中の酸素モル比を高くすることも可能である。 40

【0018】

真空蒸着では、蒸着源、即ち成膜用材料を真空中で抵抗加熱や誘導加熱、電子ビーム照射等により加熱して溶融させ、その蒸気を基体の表面に付着させる。ここにおける成膜用材料としては、例えばSi粉末とSiO₂粉末の混合焼結体を使用されている。また、前述したSiO₂析出体やその析出体を粉砕して得たSiO₂の粉末や粒、塊などから製造したSiO₂焼結体を使用されている。本発明者らによる調査の結果、集電体の表面に真空蒸着によりSiO₂の緻密層を形成する際の成膜用材料としては、SiとSiO₂の混合焼結体によりSiO₂の析出体又はSiO₂焼結体が初期効率及び成膜レートの点から好ましく、そのなかでも特に、粉末粒径及び焼結雰囲気に工夫を講じて製造した粉末焼結体が好ましいことが判明した。 50

【0019】

即ち、珪素酸化物の真空蒸着に使用する成膜用材料に関しては、一酸化珪素は蒸着に際してSiとSiO₂の混合材料などより蒸発速度が高くなることが知られている。このため、一酸化珪素の成膜用材料を用いれば薄膜の成膜速度を高めることができる。しかしながら、焼結により製造した一酸化珪素からなる成膜用材料の蒸発特性は、製造の際に使用する一酸化珪素粉末の粒径、製造方法などの諸条件に依存し、焼結前の一酸化珪素に比べ、焼結後の成膜用材料の蒸発速度は低下し、一酸化珪素からなる成膜用材料を用いたことによる薄膜の生産性向上は期待できない。

【0020】

このような事情に鑑み、本発明者は焼結しても蒸発速度を高く維持することができる一酸化珪素焼結体及びその製造方法について検討した。その結果、以下の知見を得ることができた。

【0021】

まず、一酸化珪素の蒸発速度が焼結前後で異なるのは、一酸化珪素の焼結の際に生成される組成に若干の変動が生じるためである。一方、二酸化珪素は、一酸化珪素に比べエネルギー的に安定な材料であり、二酸化珪素の蒸発速度は一酸化珪素の蒸発速度に比べて低い。したがって、一酸化珪素の成膜用材料を製造した場合でも、一酸化珪素が局部的に酸化してその一部が二酸化珪素に変化するために、蒸発速度の低下が起こることが推察される。

【0022】

そして、一酸化珪素の酸化は空気中に放置したときの自然酸化や酸素雰囲気下での焼結の際に起こり得る。そこで、表面積が小さい一酸化珪素粉末を使用して自然酸化を防止し、更にこのような一酸化珪素粉末を非酸化性雰囲気中で焼結すれば、一酸化珪素の酸化を極力抑制することができる。こうして製造した一酸化珪素の粉末焼結体は、蒸発速度が高く、熱重量測定を行ったときの蒸発残渣が極めて少なくなる。また、リチウム二次電池における負極の薄膜をこれで蒸着形成すると、Siに対するOのモル比が低くなるため、リチウム二次電池における初期効率が向上する。

【0023】

本発明はかかる知見に基づいて開発されたものであり、下記のリチウム二次電池用負極、リチウム二次電池、成膜用材料及びリチウム二次電池の製造方法を要旨とする

(1) 真空蒸着若しくはスパッタリングにより形成された珪素酸化物の薄膜を集電体の表面に有するリチウム二次電池用負極。

(2) その負極を用いるリチウム二次電池。

(3) その負極における珪素酸化物の薄膜の形成に使用される成膜用材料であり、一酸化珪素の析出体又はその析出体から製造された焼結体からなる成膜用材料。

(3-1) 特にその焼結体であって、加熱温度が1300℃、圧力が10Pa以下の真空雰囲気中で焼結体試料の熱重量測定を行ったときの蒸発残渣が測定前における試料の質量の4%以下である成膜用材料。

(3-2) 或いは、焼結体のなかの粉末焼結体であって、その粉末の平均粒径が250μm以上である成膜用材料。

(4) 集電体の表面に真空蒸着若しくはスパッタリングにより珪素酸化物の薄膜を形成するリチウム二次電池用負極の製造方法。

【0024】

珪素酸化物の薄膜の厚さは0.1~50μmが好ましい。0.1μm未満の場合は、単位体積当たりの容量は増加するものの、単位面積当たりの容量が低くなる。一方、この薄膜は絶縁膜であるため、50μmを超えるような場合は、薄膜から集電体への集電効率の低下が問題になる場合がある。特に好ましい膜厚は0.1~20μmである。

【0025】

真空蒸着のなかではイオンプレーティング法が好ましい。その理由は前述したとおりである。

10

20

30

40

50

【0026】

負極活物質層を形成する珪素酸化物におけるSiに対するOのモル比は0.5～1.2が好ましく、0.5以上1未満が特に好ましい。即ち、本発明では、負極活物質層を形成する珪素酸化物におけるSiに対するOのモル比を、粉末混練塗布乾燥層の場合よりも下げることができる。具体的には1未満に下げることができるし、これを意図的に上げることもできる。このモル比は、粉末混練塗布乾燥層より十分に低い0.5～1.2が好ましく、0.5以上1未満が特に好ましい。換言すれば、珪素酸化物としては SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.2$) が好ましく、 SiO_x ($0.5 \leq x < 1$) が特に好ましい。即ち、負極でリチウムイオンが酸素と結合する現象を抑制する観点から、このモル比は1.2以下が好ましく、1未満が特に好ましい。一方、これが0.5未満の場合はリチウムイオン吸蔵時の体積膨脹が顕著になり、負極活物質層が破壊するおそれがある。

10

【0027】

集電体としては金属薄板が好適である。その金属としてはCu、Alなどを用いることができる。板厚は1～50 μm が好ましい。これが薄すぎると製造が難しくなり、機械的強度の低下も問題になる。一方、厚すぎる場合は負極の小型化が阻害される。

【0028】

正極は、集電体の表面に正極活物質層を形成した構造である。正極活物質としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ などのリチウムを含有する遷移金属の酸化物が主に使用される。正極の作製法としては、酸化物の微粉末を結着剤溶液と混合してスラリー化し、そのスラリーを集電体の表面に塗布し乾燥後、加圧する粉末混練塗布乾燥法が一般的であるが、負極と同様の成膜により形成することもできる。

20

【0029】

電解液としては、例えばエチレンカーボネートを含有する非水電解質などを使用することができる。

【0030】

本発明の成膜用材料は真空蒸着に特に有効であるが、スパッタリングに使用しても効果がある。その成膜用材料のうち、一酸化珪素の焼結体の嵩密度は特に限定しないが、スプラッシュの効果的な抑制及びハンドリング時の割れ欠け防止の面から80%以上が好ましく、95%以上が更に好ましい。

30

【発明の効果】

【0031】

本発明のリチウム二次電池用負極は、真空蒸着若しくはスパッタリングにより形成された珪素酸化物の薄膜を集電体の表面に有する構成により、 SiO を負極に用いたリチウム二次電池に特徴的な初期充電容量の大きさを阻害することなく、その欠点である初期効率の低さを大幅に改善でき、リチウム二次電池の性能向上及び小型化に大きな効果を発揮する。

【0032】

また、本発明のリチウム二次電池は、その負極の使用により、 SiO を負極に用いたリチウム二次電池に特徴的な初期充電容量の大きさを阻害することなく、その欠点である初期効率の低さを大幅に改善でき、性能向上及び小型化に大きな効果を発揮する。

40

【0033】

また、本発明の成膜用材料は、リチウム二次電池用負極における珪素酸化物の薄膜の形成に使用して、 SiO を負極に用いたリチウム二次電池に特徴的な初期充電容量の大きさを阻害することなく、その欠点である初期効率の低さを大幅に改善でき、これによりリチウム二次電池の性能向上及び小型化に大きな効果を発揮する。また、蒸発速度が大きく、成膜レートを向上させることができる。

【0034】

また、本発明のリチウム二次電池用負極の製造方法は、集電体の表面に真空蒸着若しくはスパッタリングにより珪素酸化物の薄膜を形成することにより、 SiO を負極に用いたリチウム二次電池に特徴的な初期充電容量の大きさを阻害することなく、その欠点である

50

初期効率の低さを大幅に改善できる優れた特性の負極を提供でき、これによりリチウム二次電池の性能向上及び小型化に大きな効果を発揮する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

以下に本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。図1は本発明の一実施形態を示すリチウム二次電池の縦断面図、図2は熱重量測定に用いる熱重量測定器の構成を示す断面図、図3は熱重量測定を起った場合の測定試料の質量変化を示すグラフである。

【0036】

本実施形態のリチウム二次電池は、図1に示すように所謂ボタン電池であり、正極面を形成する円形の偏平なケース10を備えている。ケース10は金属からなり、その内部には、円盤状の正極20及び負極30が下から順に重ねられて收容されている。正極20は、円形の金属薄板からなる集電体21と、その表面に形成された正極活物質層22とからなる。同様に、負極30は円形の金属薄板からなる集電体31と、その表面に形成された負極活物質層32とからなる。そして両極は、それぞれの活物質層を対向させ、対向面間にセパレータ40を挟んだ状態で積層されて、ケース10内に收容されている。

【0037】

ケース10内には又、正極20及び負極30と共に電解液が收容されている。そして、シール部材50を介してケース10の開口部をカバー60で密閉することにより、收容物がケース10内に封入されている。カバー60は負極面を形成する部材を兼ねており、負極30の集電体31に接触している。正極面を形成する部材を兼ねるケース10は、正極20の集電体21と接触している。

【0038】

本実施形態のリチウム二次電池において注目すべき点は、負極30における負極活物質層32が、集電体31上にSiOを原材料として真空蒸着又はスパッタリング、好ましくは真空蒸着の一種であるイオンプレーティングにより形成した珪素酸化物の緻密な薄膜からなる点である。その珪素酸化物は、出発材をSiOとしているにもかかわらず、雰囲気中の酸素濃度のコントロールにより SiO_n ($0.5 \leq n < 1.2$) とすることが可能である。また薄膜の厚みは $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ が適当である。

【0039】

一方、正極20における正極活物質層22は、従来どおり、 LiCoO_2 などのリチウムを含有する遷移金属の酸化物の粉末を、結着剤溶液と混合してスラリー化し、そのスラリーを集電板21の表面に塗布し乾燥後、加圧する粉末混練塗布乾燥法により形成されている。

【0040】

本実施形態のリチウム二次電池における特徴は以下のとおりである。

【0041】

第1に、負極活物質層32が珪素酸化物からなるため、炭素粉末層と比べて理論容量が格段に大きい。第2に、その珪素酸化物が真空蒸着又はスパッタリングにて形成された薄膜であり、Siに対するOのモル比が低い上に緻密であるため、初期充電容量を低減させずに初期効率を高くできる。第3に、薄膜の単位体積当たりの容量が大きいため、小型化が容易となる。

【0042】

また、二次電池負極30における負極活物質層32を形成するための成膜用材料については、以下のとおりである。

【0043】

この成膜用材料として適するのは、前述したとおり、一酸化珪素の析出体又はその析出体から製造された焼結体であり、特に、加熱温度が 1300°C 、圧力が 10Pa 以下の真空雰囲気下で焼結体試料の熱重量測定を行ったときの蒸発残渣が測定前における試料の質量の4%以下である焼結体である。

【0044】

10

20

30

40

50

焼結体の熱重量測定には、図2の熱重量測定器を用いる。具体的には、天秤1の一方に吊り下げられたルツボ2に測定試料3を装入する。これに対し、天秤1のもう一方に測定試料3と釣り合う質量を有する分銅4を配置する。熱重量測定器には、加熱炉5、ガス導入口6、ガス排気口7などが備えられており、これらにより、測定試料3の温度および雰囲気気の調節が行われる。

【0045】

測定試料3の蒸発により測定試料3の質量が減少した場合、均一な磁場内に設置されたフールドバックコイルに電流を流して電磁力を発生させ、分銅4との釣り合いを維持させる。このとき、電磁力と電流値は正比例の関係にあるので、電流値から測定試料3の質量変化を測定することができる。

10

【0046】

測定試料3の温度を1300℃にし、雰囲気気を10Pa以下の真空雰囲気気として熱重量測定を行う。このとき、熱重量測定に際し、測定試料3の温度の微変動は避けられないが、温度の微変動が1300±50℃の範囲内であれば許容される。この条件で熱重量測定を行うと、焼結体の質量は一酸化珪素の蒸発に伴い減少する。このときの試料質量の変化を、測定前の測定試料の質量を100%とし、測定時間の経過に伴う蒸発残渣量の変化にて示したのが図3である。同図に示す測定では、測定試料の温度を室温から1300℃まで上昇させた。

【0047】

図3に示すように、測定試料をルツボに装入し、温度を上昇させると、測定試料は蒸発を始め、一定の時間が経過すると、測定試料の質量が実質的に変化せず、恒量残渣とし把握できる。好ましい成膜用材料は、このときの焼結体の蒸発残渣の質量、即ち恒量残渣の質量が測定前の質量の4%以下となる一酸化珪素の焼結体である。

20

【0048】

この条件を満足すれば、一酸化珪素の蒸発速度は高く、蒸発による蒸着による酸化珪素薄膜の生産性を向上させることができる。また、その薄膜はSiに対するOのモル比が低くなり、初期充電容量を低減させずに初期効率を高くすることができる。

【0049】

このような一酸化珪素の焼結体は、粒径が250μm以上のSiO粉末をプレス成形後、又はプレス成形しながら、非酸化性雰囲気気で焼結することにより製造できる。

30

【0050】

この粉末焼結体の原材料として、平均粒径が250μm以上のSiO粉末を使用するのは、粒径が250μm未満のSiO粉末では、SiO粉末の表面積が大きく、自然酸化による粒子表面に二酸化珪素が形成されるため、焼結体にこの二酸化珪素が反映され、蒸発速度の低下、初期効率の低下が生じるからである。この粒径の上限については2000μm以下が好ましい。2000μm超の場合にはプレス成形性、焼結性の低下が生じる。

【0051】

上記SiO粉末の粒径は、平均250μm以上であれば同程度に揃える必要はない。例えば250μm以上の様々な粒径のSiO粒子を混合して焼結することにより、焼結体の密度を高くすることができる。焼結体の密度が約95%以下であれば、光学顕微鏡による断面観察により、焼結体におけるSiO粉末の粒径を調査でき、焼結体の原材料として、平均粒径が250μm以上のSiO粉末を使用したか否かを確認できる。

40

【0052】

このようなSiO粉末は、任意の形状にプレス成形後、又はプレス成形しながら、非酸化性雰囲気下で焼結する。プレス成形後に焼結を行う場合、プレスにより所望の形状に成形できればプレス成形の方法は特に問わない。SiO粒子同士の接合性が悪い場合は、SiO粉末に少量の水を添加し、プレス成形後、脱水処理により水を除去するなどしてもよい。1cm²あたり300～1500kg程度の荷重を付加することで、SiO粉末は任意の形状に成形可能となる。

【0053】

50

一方、プレス成形しながら焼結を行う場合は、 SiO 粉末が昇温するため、 1 cm^2 あたり $100\sim300\text{ kg}$ 程度の荷重を付加すれば十分である。

【0054】

焼結は非酸化性雰囲気下で行うことが望ましい。非酸化性雰囲気とは、酸素を含有しない雰囲気であり、例えば真空雰囲気又はアルゴンガスなどの不活性雰囲気である。特に、真空雰囲気下で焼結を行った場合は、一酸化珪素の焼結体の蒸発速度は、焼結前の SiO 粉末の蒸発速度と変わらないため、焼結は真空雰囲気下で行うことが好ましい。酸素を含有する雰囲気下で焼結を行った場合は、 SiO 粉末が結合し、蒸発速度が低下する。

【0055】

焼結の温度については、 SiO 粒子同士が結合し、その形状を維持できれば、特に問わない。 $1200\sim1350^\circ\text{C}$ で1時間以上の焼結で十分である。

【実施例】

【0056】

次に、本発明の実施例を示し、従来例と比較することにより、本発明の効果を明らかにする。

【0057】

図1に示すリチウム二次電池（サイズ直径 15 mm 、厚さ 3 mm ）を作製する際に、負極の構成を下記のとおり様々に変更した。

【0058】

実施例として、厚みが $10\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔からなる集電体の表面に、負極活物質層として、イオンプレーティング法、通常の蒸着法（抵抗加熱）、スパッタリング法及び粉末混練塗布乾燥法により珪素酸化物の薄膜を形成した。イオンプレーティング法では、 SiO 粉末焼結体（タブレット）を成膜用材料（蒸発源）とし、EBガンを加熱源として所定の真空雰囲気中 [10^{-3} Pa (10^{-5} torr)] で珪素酸化物の薄膜を形成した。

【0059】

成膜用材料としては、前記 SiO 粉末焼結体の他に、前述した SiO 析出体、即ち Si 粉末と SiO_2 粉末の混合物を真空中で加熱することにより、 SiO ガスを発生させ、これを低温の析出部で析出させて得た SiO 析出体の破砕塊、 Si 粉末と SiO_2 粉末の混合焼結体、及びシリコン塊を使用した。

【0060】

また、前記 SiO 粉末焼結体としては、粉末の平均粒径が $250\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 、 $10\text{ }\mu\text{m}$ の3種類を使用した。それぞれの製造方法については、 $250\text{ }\mu\text{m}$ のものは荷重 100 kg/cm^2 でプレス加圧しながら焼結（真空中 $1200^\circ\text{C}\times 1.5$ 時間）を行い、 $1000\text{ }\mu\text{m}$ のものは荷重 100 kg/cm^2 でプレス加圧しながら焼結（真空中で $1200^\circ\text{C}\times 1.5$ 時間）を行い、 $10\text{ }\mu\text{m}$ のものは荷重 200 kg/cm^2 でプレス加圧しながら焼結（真空中で $1200^\circ\text{C}\times 1.5$ 時間）を行った。

【0061】

加熱温度が 1300°C 、圧力が 10 Pa 以下の真空雰囲気下で焼結体試料の熱重量測定を行ったときの蒸発残渣率は、それぞれ 4% 、 3% 、 8% である。熱重量測定には図2の測定器を用いた。加熱温度 1300°C は、測定試料から約 1 mm 離れた距離における温度を熱電対8で測定した温度であり、実質的に測定試料はこの温度に加熱されていると考えられる。熱重量測定によって得られたデータを整理し、実質的に測定試料の質量変化がなかったときの質量を蒸発残渣の質量として、測定前の質量に対する比率（蒸発残渣率）を計算した（図3参照）。

【0062】

なお、図3に示した2種類の試料は、上述した3種類の SiO 粉末焼結体のうちの2種類であり、具体的には、粉末の平均粒径が $250\text{ }\mu\text{m}$ の SiO 粉末焼結体（実線：実施例3）と、粉末の平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ の SiO 粉末焼結体（点線：実施例10）である。前者の蒸発残渣率は 4% であるが、後者の蒸発残渣率は 8% である。

【0063】

作製された各種の負極を正極と組み合わせ、電解液と共にケース内に封入してリチウム二次電池を完成させた。完成した各種電池の初期充電容量、初期放電容量及び初期効率を測定した。なお、正極には LiCoO_2 の微粉末を用い、電解液にはエチレンカーボネートを含有する非水電解質を用いた。

【0064】

初期充電容量、並びに初期充電容量と初期放電容量とから算出した初期効率を表1に示す。初期充電容量は単位体積当たりの電流量で評価し、実施例3におけるデータを1としたときの比率で表している。

【0065】

【表1】

	成膜用材料	平均粒径 (μm)	負極形成法	薄膜厚さ (μm)	酸素 モル比	初期 効率 (%)	初 期 充 電 容 量	成膜の速さ
実施例1	SiO 焼結体	250	イオンプレーティング	0.05	0.5	84	1	
実施例2	"	"	"	0.1	0.5	85	1	
実施例3	"	"	"	1	0.5	85	1	
実施例4	"	"	"	20	0.5	83	1	
実施例5	"	"	"	50	0.5	78	0.9	
実施例6	"	"	"(*1)	1	0.9	81	1	
実施例7	"	"	真空蒸着	1	1.2	75	1	抵抗加熱は遅い
実施例8	"	"	スパッタリング	1	1.0	80	1	極めて遅い
従来例1	—	—	混練塗布乾燥	200	1.4	46	0.6	
従来例2	—	—	"(*2)	200	1.4	84	0.5	
実施例9	SiO 焼結体	1000	イオンプレーティング	1	0.5	85	1	
実施例10	"	10	"	1	0.9	80	1	
実施例11	SiO 析出体	—	"	1	0.5	85	1	焼結体より遅い
実施例12	混合焼結体	—	"	1	0.5	83	0.9	実施例11より遅い
実施例13	Si塊	—	"	1	0.5	83	0.9	実施例12より遅い

*1：雰囲気中に酸素を添加して薄膜の酸素量を増加させる

*2：SiO多孔質層に予めリチウムを含有させる方法

【0066】

実施例1～8では、成膜用材料として、粉末の平均粒径が $250\mu\text{m}$ である SiO 粉末焼結体（真空焼結品）を用い、成膜方法を種々変更した。

【0067】

成膜方法は、実施例1～5ではイオンプレーティング法を用いた。薄膜の厚みは $0.05\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ の5種類とした。いずれの薄膜においても珪素酸化物中の Si に対する O のモル比は 0.5 になった。

【0068】

実施例6では、薄膜が $1\mu\text{m}$ の場合に成膜雰囲気中に酸素を添加して珪素酸化物中の Si に対する O のモル比を意図的に増大させた。

【0069】

実施例7及び実施例8では、前記集電体の表面に、通常の真空蒸着（抵抗加熱）及びスパッタリングにより、珪素酸化物からなる厚みが $1\mu\text{m}$ の薄膜を形成した。

【0070】

これらに対し、従来例1では、SiO₂の微粉末を粉末混練塗布乾燥法により前記集電体の表面に積層して、厚みが200 μ mの負極活物質層を形成した。従来例2では、予めリチウムをSiO₂へ含有させた厚み200 μ mの負極活物質層を、粉末混練塗布乾燥法により前記集電体の表面に形成した。

【0071】

負極活物質としてSiO₂を用い、粉末混練塗布乾燥法により層形成した場合は、層中のSiに対するOのモル比は1.4に増加している。初期充電容量に対して初期放電容量が小さいために、初期効率は46%と低い(従来例1)。予めリチウムをSiO₂へ含有させることにより、初期効率は84%と上がるが、これはもっぱら初期充電容量が減少したためであり、SiO₂の優れた理論容量が阻害される結果になった(従来例2)。

【0072】

粉末混練塗布乾燥法に代えて、負極活物質であるSiO₂をイオンプレーティング法で成膜した。薄膜中のSiに対するOのモル比は0.5に低下した。初期充電容量が大きいまま、初期効率が改善された(実施例1~5)。ただし、膜厚が厚い実施例5では、初期充電容量及び初期効率が若干低下した。薄膜中のSiに対するOのモル比が0.99に増大した実施例6では、初期効率は多少低下するものの、依然高いレベルであり、初期充電容量も大きい。

【0073】

通常の真空蒸着及びスパッタリングで薄膜を形成した実施例7及び8では、薄膜中のSiに対するOのモル比は1を超える。イオンプレーティングに比べると初期効率は若干低下するものの依然高いレベルであり、初期充電容量も高レベルである。成膜レートはイオンプレーティング法と比べて通常の真空蒸着で低く、スパッタリングで更に低くなる。

【0074】

他方、実施例9~13では、成膜方法としてイオンプレーティング法を用い、成膜用材料を種々変更した。膜厚は1 μ mとした。

【0075】

成膜用材料は、実施例9では、粉末の平均粒径が1000 μ mのSiO₂粉末焼結体(真空焼結品)とした。実施例10では、粉末の平均粒径が10 μ mのSiO₂粉末焼結体(真空焼結品)を用いた。蒸発残渣率は、それぞれ3%、8%である。膜厚が同じ1 μ mの実施例3と比較して、実施例9では電池性能に関しての効果は飽和しており、実施例10では薄膜中のSiに対するOのモル比は若干低下する。したがって、SiO₂粉末焼結体における粉末の平均粒径としては250 μ m以上が好ましい。

【0076】

実施例11では、SiO₂析出体の破砕塊(平均粒径5cm程度)を用いた。膜厚が同じ1 μ mの実施例3と比較して、析出体であっても粉末焼結体と同等の初期効率及び初期充電容量が得られる。一方、焼結体では成膜中のスプラッシュが析出体より少ないために、成膜レート(蒸発速度)を更に上げることができる。このため、生産性の面からは焼結体の方が好ましい。また、焼結体の方が成膜装置への原料の連続供給がしやすい利点もある。SiO₂焼結体の成膜中のスプラッシュが少ない理由としては、成膜用材料であるSiO₂がSiO₂析出体よりも強固に結合していることが考えられる。

【0077】

実施例12では、Si粉末とSiO₂粉末の混合焼結体を用いた。この成膜用材料でも電池性能に関する効果は得られるが、成膜レートはかなり遅い。SiO₂析出体やSiO₂焼結体では、加熱温度をSiO₂の昇華温度に上げるだけで成膜が可能であるが、Si粉末とSiO₂粉末の混合焼結体では、まず焼結体内のSiとSiO₂の接触部分で互いを反応させてSiO₂を発生させる必要がある。このため、混合焼結体は、SiO₂析出体やSiO₂焼結体よりもSiO₂発生速度が遅い。大きな熱量を与えれば発生速度は上がるが、そうすると成膜時のスプラッシュが増加するため、結局は成膜レートを小さくせざるを得ないという制約があるのである。

10

20

30

40

50

【0078】

実施例13では、キャスト法により製造したシリコンインゴットから切り出したシリコン塊を材料として、酸化性雰囲気下で成膜を行う。電池性能については実施例12の混合焼結体の場合と同等のものが得られる。酸化性雰囲気は、酸素ガスを導入することにより形成した。この場合、Si原子を材料表面から放散させる必要があるため、混合焼結体よりもスプラッシュが発生しやすい。このため、成膜レートは更に小さい。

【0079】

なお、電池形式は上記実施形態ではボタン電池を挙げたが、本発明では負極が薄くなるため積層により容易に容量増大が可能になる。このため、本発明は積層型電池に特に好適であり、積層型電池への適用により小型で大容量のものを安価に提供できる特徴がある。そして、積層型電池とする場合、正極活物質層、集電体、セパレータなどの部分についても、負極活物質層と同様に成膜による薄膜とすることが可能である。

10

【図面の簡単な説明】

【0080】

【図1】本発明の一実施形態を示すリチウム二次電池の縦断面図である。

【図2】熱重量測定に用いる熱重量測定器の構成を示す断面図である。

【図3】熱重量測定を起こった場合の測定試料の質量変化を示すグラフである。

【符号の説明】

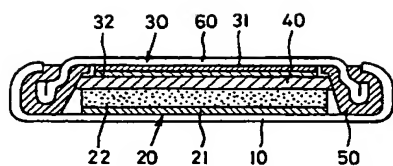
【0081】

20

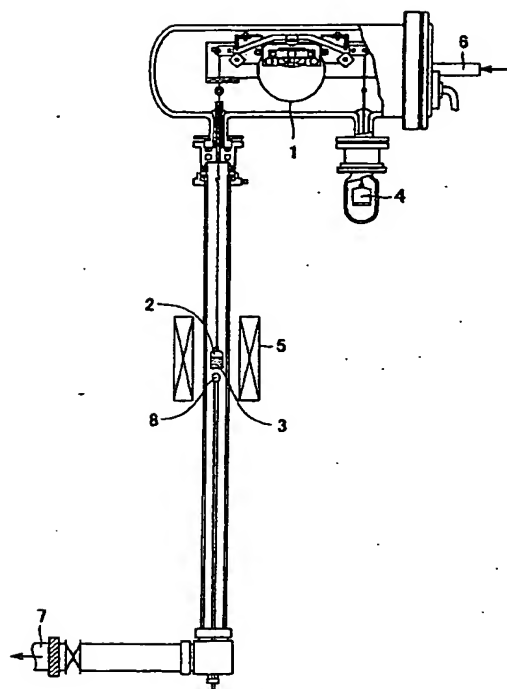
- 1 天秤
- 2 ルツボ
- 3 測定試料
- 4 分銅
- 5 加熱炉
- 6 ガス導入口
- 7 ガス排気口
- 8 熱電対
- 10 ケース
- 20 正極
- 21 集電体
- 22 正極活物質層
- 30 負極
- 31 集電体
- 32 負極活物質層
- 40 セパレータ
- 50 シール部材
- 60 カバー

30

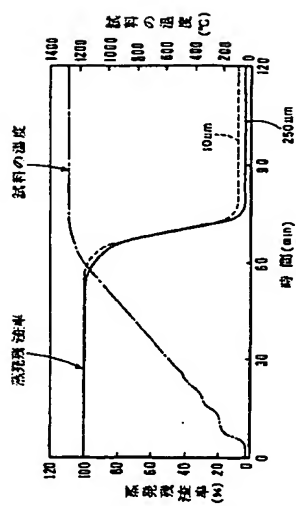
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き(51) Int. Cl.⁷H O 1 M 4/48
H O 1 M 10/40

F I

H O 1 M 4/48
H O 1 M 10/40

テーマコード (参考)

Z